

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113221

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

C08G 18/65
C08G 18/58
C08G 59/16
G02B 1/04
H05K 1/03
H05K 3/28

(21)Application number : 2001-309511

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.2001

(72)Inventor : KOYANAGI TAKAO
OZAKI TORU
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION, SOLDER RESIST RESIN COMPOSITION AND THEIR CURED PRODUCTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which has excellent photosensitivity, gives cured products having excellent flexibility, solder resistance, thermal deterioration resistance, and electroless gold plating resistance, can be developed with an organic solvent or a diluted alkali solution, and is especially suitable for solder resists and interlayer insulated layers.

SOLUTION: This resin composition is characterized by comprising (B) a diluent and (A) an oligomer obtained by reacting (e) a compound having two hydroxyl groups in the molecule and one carboxyl group, (f) an organic polyisocyanate compound and (g) a polyol compound as an arbitrary component with (d) the reaction product of (a) an epoxy resin having two epoxy groups in the molecule, (b) a maleimide group-containing monobasic acid and (c) (meth) acrylic acid as an arbitrary component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.06.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-113221
(P2003-113221A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 18/65		C 0 8 G 18/65	D 4 J 0 3 4
18/58		18/58	4 J 0 3 6
59/16		59/16	5 E 3 1 4
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-309511(P2001-309511)

(22)出願日 平成13年10月5日(2001.10.5)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(72)発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡鷺宮桜田3-8

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】感光性に優れ、硬化物は可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に特に適する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とマレイミド基含有一塩基酸(b)と任意成分として(メタ)アクリル酸(c)との反応物

(d)と1分子中に2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(e)と有機ポリイソシアネート化合物(f)と任意成分としてポリオール化合物(g)を反応して得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とマレイミド基含有一塩基酸(b)と任意成分として(メタ)アクリル酸(c)との反応物

(d)と1分子中に2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(e)と有機ポリイソシアネート化合物(f)と任意成分としてポリオール化合物(g)を反応して得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】オリゴマー(A)の重量平均分子量が1000～100,000である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】オリゴマー(A)の酸価が1～300mg KOH/gである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】熱硬化成分(C)を含有する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】熱硬化成分(C)がエポキシ樹脂である請求項4に記載の樹脂組成物。

【請求項6】光重合開始剤(D)を含有する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】請求項1ないし7のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項9】請求項8に記載の硬化物の層を有する物品。

【請求項10】プリント配線板である請求項9に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種コーティング材、表面処理材、プロジェクターレンズ、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、光導波路用材料、積層板、接着剤、粘着材、印刷インキ、液晶シール剤、OEL用シール剤、カラーレジスト(LCD、CCD、CMOS用)、液状レジストインキ等に使用が可能で、特にプリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性(屈曲性)、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線(回路)パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にははんだが付着しないように保護するために、カバーコートも

しくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性(屈曲性)が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板(FPC)への使用は困難である。

【0003】前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平2-269166号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平6-41485号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平2-173749号、特開平2-173750号、特開平2-173751号等にみられるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ充分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定のオリゴマー(A)を用いることにより、光重合開始剤を使用しない、又は従来の使用量より少なくとも硬化性(感光性)に優れ、露光及び有機溶剤類や希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤又はアルカリ現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のような課題を解決するために、特定のオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有した樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば、

【0006】(1)、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とマレイミド基含有一塩基酸(b)と任意成分として(メタ)アクリル酸(c)との反応物(d)と1分子中に2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(e)と有機ポリイソシアネート化合物(f)と任意成分としてポリオール化合物

(g)を反応して得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、

(2)、オリゴマー(A)の重量平均分子量が1000~100,000である(1)記載の樹脂組成物、

(3)、オリゴマー(A)の酸価が1~300mg KOH/gである(1)記載の樹脂組成物、(4)、熱硬化成分(C)を含有する(1)ないし(3)のいずれか1

項に記載の樹脂組成物、(5)、熱硬化成分(C)がエポキシ樹脂である(4)に記載の樹脂組成物、(6)、光重合開始剤(D)を含有する(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(7)、プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である

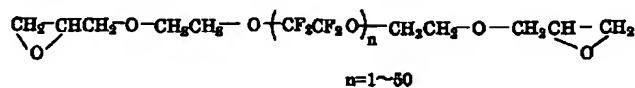
(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(8)、(1)ないし(7)のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、(9)、(8)に記載の硬化物の層を有する物品、(10)、プリント配線板である(9)に記載の物品、に関する。

【0007】

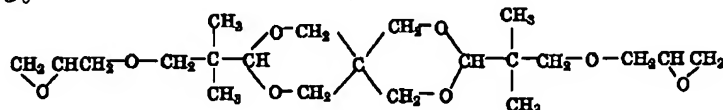
【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、オリゴマー(A)と希釈剤(B)との混合物である。ここで使用されるオリゴマー(A)の分子量は、重量平均分子量として、1000~100,000が好ましく、その酸価は1~300mg KOH/gが好ましい。

【0008】本発明で用いるオリゴマー(A)は、1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とマレイミド基含有一塩基酸(b)と任意成分として(メタ)アクリル酸(c)の反応物(d)と1分子中に2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(e)と有機ポリイソシアネート(f)と任意成分としてポリオール化合物(g)を反応させて得られる生成物である。

【0009】ここで用いる1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)の具体例としては、例え



【0016】水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、下記構造式のスピログリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。



【0018】次に、マレイミド基含有一塩基酸(b)の具体例としては、第1に、

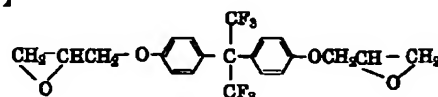
【0019】

【化8】

*ば、ビスフェノール型エポキシ樹脂(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、およびテトラブロムビスフェノールAなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンおよび/またはメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られる)ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、下記構造式のようなフッ素原子含有エポキシ樹脂、

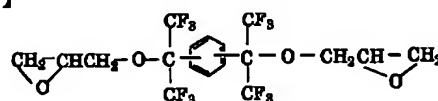
【0010】

【化1】



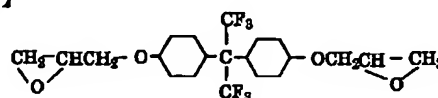
【0011】

【化2】



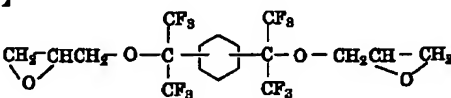
【0012】

【化3】



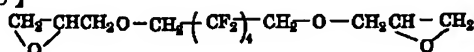
【0013】

【化4】



【0014】

【化5】

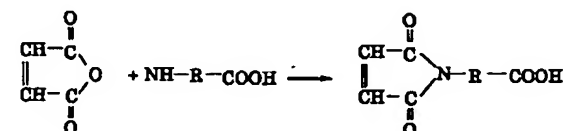


【0015】

【化6】

※【0017】

【化7】



【0020】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術〔例えば、デー・

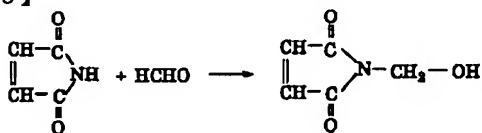
オブ・メディカル・ケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 第18巻、第1004~1010頁 (1975年) 参照] を用いて合成できる化合物 (b-1)、第2には、水酸基含有マレイミド化合物と分子中に1個の酸無水物基を有する化合物とのハーフエステル化合物 (b-2) 等を挙げることができる。

【0021】前記、1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、β-アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、α-メチルフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、α-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリル酸、9-アミノカプリン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノパルミチン酸、16-アミノパルミチン酸等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0022】前記、水酸基含有マレイミド化合物の具体例としては、反応式

【0023】

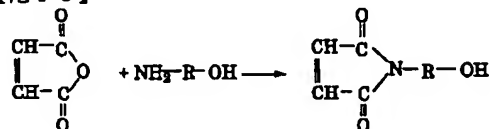
【化9】



【0024】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0025】

【化10】



【0026】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術 (例えば、米国特許2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照) などを用いて合成できる分子中に1個のマレイミド基と1個の水酸基を有する化合物等を挙げることができる。

【0027】前記、1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオール

1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、(1-アミノシクロペンタン) メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-(2-アミノエトキシ) エタノール等などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0028】前記、分子中に1個の酸無水物基を有する化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0029】前記、ハーフエステル化合物は、前記水酸基含有マレイミド化合物中の水酸基1当量と前記分子中に1個の酸無水物基を有する化合物中の無水物基約1当量を反応させることにより得ることができる。反応温度は60~100℃が好ましく、反応時間は1~10時間が好ましい。反応時に必要に応じて、有機溶剤を使用することもできる。

【0030】次に、任意成分の(メタ) アクリル酸(c)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸を挙げることができる。

【0031】前記、反応物(d)は、前記(a)成分と(b)成分と任意成分の(c)成分を反応させることにより得ることができる。各成分の反応割合は、(a)成分中のエポキシ基1当量に対して、(b)成分と(c)成分の総量中のカルボキシル基0.9~1.1当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは0.95~1.05当量である。(b)成分と(c)成分の総量中のカルボキシル基を1当量とした場合、各成分の使用割合は、(b)成分0.3~1.0当量が好ましく、特に好ましくは0.5~1.0当量であり、(c)成分は0~0.7当量が好ましく、特に好ましくは0~0.5当量である。

【0032】反応方法としては、(a)成分と(b)成分と(c)成分を同時に仕込み、反応させるのが好ましい。反応は、無溶媒もしくは、溶剤類を反応溶媒として用いることができる。

【0033】溶剤類としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、などのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキルなどのエステル類；γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等を好ましく使用できる。

【0034】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用するのが好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して0.1～10重量%である。触媒の具体例は、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリス

(N、N-ジメチルアミノ)フェノール、トリエチルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0035】又、反応中、重合防止の目的で重合防止剤を使用することもできる。重合防止剤の具体例としては、P-メトキシフェノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン等を挙げることができる。該重合防止剤の使用量は、反応物に対して0.05～3重量%である。

【0036】反応温度は、70～120℃が好ましく、反応時間は5～40時間が好ましい。

【0037】次に、前記、1分子中に2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(e)の具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等を挙げることができる。

【0038】次に、前記、有機ポリイソシアネート化合物(f)の具体例としては、トルイレンジイソシアネート(例えば、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネートなど)、イソホロンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートイソシアヌレート、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの混合物、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナン-ジイソシアネートメチル等を挙げることができる。

【0039】前記、任意成分としてのポリオール化合物(g)の具体例としては、アルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコンポリオール及びエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0040】アルキルポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0041】ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリ

オール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等ジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100～1000,000が好ましい。

【0042】付加重合ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100～1000,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量100～1000,000が好ましい。

【0043】ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100～1000,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は、100～1000,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100～1000,000が好ましい。上記、ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物又はプロピレンオキシド付加物等が挙げられ、分子量は100～1000,000が好ましい。

【0044】エポキシ(メタ)アクリレートとしては、前記、エポキシ樹脂(a)と(メタ)アクリル酸の反応物を挙げることができる。好ましいエポキシ(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼンジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0045】さらに、その他の用いうるポリオール化合物(g)として、フッ素原子含有ポリオール(例えば、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1,2-ジヒドロキシプロパン)、1,4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ビス(ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシ-2-プロピル)シクロヘキサン等)ヒドロキシル基含有(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの供重合物である(メタ)アクリルポリマーポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール等が挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。

【0046】これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。好ましいポリオール化合物(g)としては、例えば、前記エポキシ(メタ)アクリレート、フッ素原子含有ポリオール等を挙げることができる。

【0047】本発明で用いるオリゴマー(A)は、例えば以下のようにして製造することができる。第1法としては、前記(d)成分と(e)成分と(f)成分を反応させる。第2法としては、前記(d)、(e)、(f)及び(g)成分を反応させる等である。

【0048】(d)+(e)+(g)成分の総量中の水酸基1当量に対して(f)成分中のイソシアネート基0.5~0.99当量を反応させるのが好ましい。

(d)+(e)+(g)成分の総量を1当量とした場合、(d)、(e)及び(g)成分の使用割合としては、(d)成分は、0.2~.7当量が好ましく、

(e)成分は0.2~0.7当量が好ましく、(g)成分は0~0.6当量が好ましい。オリゴマー化反応の反応温度は、常温~110℃、好ましくは50~100℃である。なお、この反応時又は反応後には、前記の溶剤類や下記の希釈剤(B)を加えても良い。

【0049】本発明では、希釈剤(B)を使用する。希釈剤(B)の具体例としては、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、テトラエチレングリコール(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチロセロソルブアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサノン等の炭化水素類；ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、等のアルコール類等の有機溶剤類(B-1)やカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタ

エリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤(B-2)等が挙げられる。

【0050】本発明の樹脂組成物に含まれる(A)及び(B)成分の量は、(A)+(B)合計で組成物中10~90重量%が好ましく、特に20~80重量%が好ましく、又(A)と(B)の使用割合は、(A)と(B)の合計中(A)が10~90重量%、(B)が10~90重量%が好ましい。

【0051】本発明では、熱硬化成分(C)を使用しても良い。これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分(C)としては、オリゴマー(A)と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではない。例えば、エポキシ樹脂等が挙げることができる。エポキシ樹脂としては、前記のエポキシ樹脂(a)やフェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができる。

【0052】前記、熱硬化成分(C)の使用量の好適な範囲は、通常、前記、オリゴマー(A)中のカルボキシル基1個当たり、該熱硬化成分(C)の官能基が0.2~3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0~1.5当量となる割合が好ましい。

【0053】また、前記熱硬化成分(C)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記オリゴマー(A)中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類；ジシアンジアミドなどが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0054】本発明では、光重合開始剤(D)を使用しても良い。光重合開始剤(D)としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニ

ルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4, 4'-ビスエチルアミノベンゾフェノン、などのベンゾフェノン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドなどのホスフィンオキシド類等が挙げられる。

【0055】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N、N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N、N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0056】光重合開始剤(D)の使用量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の総重量100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部となる割合が好ましい。

【0057】さらに、本発明では、前記したオリゴマー(A)、希釈剤(B)、熱硬化成分(C)及び光重合開始剤(D)に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、P-メトキシフェノール、メチルハイドロキノンなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することができる。

【0058】なお、前記のような(C)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記(A)及び(D)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記(C)成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0059】本発明の樹脂組成物は、支持体として例えば重合体フィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム)上に希釈剤(B)として使用している有機溶剤(B-1)を蒸発させ積層して感光性フィルムとして用いることもできる。

【0060】本発明の樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である。その他、プロジェクションテレビ等用のプロジェクターレンズ、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ光導波路用材料、積層板、接着剤、粘着剤、印刷イ

ンキ、液晶シール剤、OEL用シール剤、カラーレジスト、スプレー用等としても使用できる。本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば、紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5~160μm程度で、1~60μm程度が好ましい。

【0061】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5~160μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60~110℃、好ましくは60~100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ(又は接触しない状態で塗膜の上に置く)、紫外線を通常10~2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100~200℃、好ましくは140~180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0062】上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えば、トリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；γ-ブチrolaktonなどのラクトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0064】（反応物（d）の合成例）

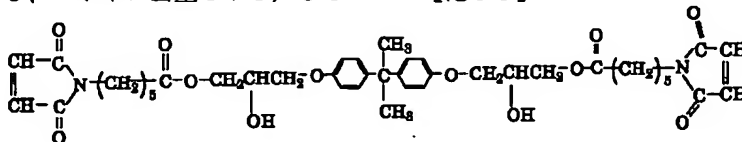
合成例1

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（東都化成（株）製、YD-8125、エポキシ当量173）34＊

＊6g、マレイミドカプロン酸414g、カルビトールアセテート410.8g、P-メトキシフェノール0.4g及びテトラメチルアンモニウムクロライド2.3gを仕込み、98℃で約32時間反応させ、酸価（mg KOH/g）が3.0以下になった後、反応を終了し、固形分濃度65重量%の下記構造式の物質を生成成分とする反応物（d-1）を得た。

【0065】

【化11】



【0066】（オリゴマー（A）の合成例）ジメチロールプロピオン酸402g、合成例1で得た反応物（d-1）1173.5g、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリル酸エステル492.8g及びカルビトールアセテート843.7gを仕込み、80℃に加熱し、次いでヘキサメチレンジイソシアネート672gを約1時間で滴下し、滴下終了後、約10時間反応させ（イソシアネート基が反応液中0.1%以下になるまで）、オリゴマー（A-1）を得た。生成物は、固形分の重量平均分子量が約4500（GPC法による）で固形分の酸価が73mg KOH/gの固形分65%であった。

【0067】実施例1、2、比較例1～3

本発明のレジスト組成物を表1の配合組成にしたがって＊

※配合、溶解及び混練し調製した。次いで、調製したレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板（イミドフィルムに銅箔を積層したもの）に塗布し、80℃で20分間乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて600mJ/cm²の積算露光量で紫外線を照射し、1wt% Na₂CO₃水溶液で現像を行ない、さらに150℃で60分熱硬化して試験基板を作製した。得られたレジスト組成物について感光性能の評価を行った。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。なお、評価方法及び評価基準は、以下に示します。

【0068】

表1

	実施例	
	1	2
(A) 成分		
合成例1で得たオリゴマー（A-1）	154	107.8
(B) 成分		
KAYARAD DPHA ^{*1}	16	16
カルビトールアセテート		10
(C) 成分		
YX-4000 ^{*2}	30	
DEN-438 ^{*3}		30
(D) 成分		
イルガキュアー907 ^{*4}	4	4
カヤキュアーDET-X-S ^{*5}	0.48	0.48
その他		
KAYARAD ZFR-1122 ^{*6}		46.2
微粉シリカ（充填剤）	10	10
メラミン（エポキシ硬化促進剤）	1.2	1.2

15	16		
K S-66 (消泡剤) ^{*7}	1.0	1.0	
	比較例		
	1	2	3
(A) 成分			
合成例1で得たオリゴマー (A-1)			
(B) 成分			
KAYARAD DPHA ^{*1}	16	16	16
カルビトールアセテート		10	
(C) 成分			
YX-4000 ^{*2}	30		30
DEN-438 ^{*3}		30	
(D) 成分			
イルガキュア-907 ^{*4}	10	10	4
カヤキュア-DETX-S ^{*5}	1.2	1.2	0.48
その他			
KAYARAD ZFR-1122 ^{*6}	154	154	154
微粉シリカ (充填剤)	10	10	10
メラミン (エポキシ硬化促進剤)	1.2	1.2	1.2
K S-66 (消泡剤) ^{*7}	1.0	1.0	1.0

【0069】注) *1; KAYARAD DPHA: 日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

*2; YX-4000: 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂。*3; DEN-438: ダウケミカル社製、フェノール・ノボラックエポキシ樹脂。*4; イルガキュア-907: チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、光重合

開始剤、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン

*5; カヤキュア-DETX-S: 日本化薬(株)製、光重合開始剤、2, 4-ジエチルチオキサントン。

*6; KAYARAD ZFR-1122: 日本化薬(株)製、カルボキシル基変性エポシアクリレート(酸価100mg KOH/g)の65%品。

*7; K S-66: 信越化学工業社製、シリコン系消泡剤。

【0070】評価方法及び評価基準

(1) 感光性: 乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(ストファー社製)を密着させ積算光量600mJ/cm²の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレ-圧で現像されずに残った塗膜の段数を確認する。下記の基準を使用した。

○・・・6段以上

△・・・4～5段

×・・・3段

(2) 現像性: 80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像により現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

【0071】(3) はんだ耐熱性: 試験基板にロジン系フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態で判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

【0072】(4) 可撓性: 試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0073】(5) 耐熱劣化性: 試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0074】(6) 無電解金メッキ耐性: 以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロテープ(R)粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・異常無し。
 △・・・若干剥離あり。
 ×・・・剥離なし。

【0075】無電解金メッキ方法：試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダミード製、Metex L-5Bの20V o 1%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V o 1%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触*

*媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V o 1%水溶液（PH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V o 1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V o 1%とシアン化金カリウム3V o 1%の水溶液、PH6）に20分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をより切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

【0076】

表2

項目	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
感光性	○	○	○	○	×
現像性	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○
可撓性	○	○	×	×	×
耐熱劣化性	○	○	×	×	×
無電解金メッキ性	○	○	○	○	×

【0077】表2に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤の使用量を少なくしても十分な感光性を有し、良好なアルカリ現像性を示し、又ははんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与える。

【0078】

【発明の効果】本発明により、光重合開始剤の使用量が※

※少なくとも十分な硬化性を有し、硬化物の可撓性やはんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、希アルカリ溶液で現像が可能でソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/28

識別記号

F I

H05K 3/28

ターマート（参考）

D

Fターム(参考) 4J034 CA36 CB04 CC03 DD11 DF01
 DG00 DK01 DK05 DK06 DK09
 DM01 DQ03 DQ09 HA07 HC03
 HC12 HC17 JA42 RA05 RA07
 RA08 RA13 RA16 SA01
 4J036 AA01 CA21 CA22 CB20 CD09
 HA02 JA01 JA06 JA07 JA08
 JA15 KA01
 5E314 AA32 FF06 FF19 GG08 GG14